

УДК 666.762.8

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ИСТОЧНИКА НА СИНТЕЗ НОВООБРАЗОВАНИЙ В УГЛЕГРАФИТОВОЙ МАТРИЦЕ НА ЭТИЛСИЛИКАТНОЙ СВЯЗКЕ

© Д-р техн. наук Г.Д. Семченко, М.А. Панасенко,
канд. геол.-минер. наук Э.Л. Карякина¹, канд. техн. наук В.Ю. Баклан²,
Е.Е. Старолат, И.Ю. Шутеева, О.Н. Борисенко, И.Н. Рожко

НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

¹УКРНИИ «Огнеупоры» им. А.С. Бережного, г. Харьков, Украина

²ОГУ им. Мечникова, г. Одесса, Украина

В данной статье рассмотрено влияние углеродного источника на синтез новообразований в углеграфитовой матрице на этилсиликатной связке.

Ключевые слова: синтез, углерод, углеграфитовая матрица, этилсиликатная связка.

In this review authors considered the Effect of carbon source on the synthesis of neoplasms in carbon-graphite matrix on etilsilicate bonded.

Keywords: synthesis, carbon, carbon-graphite matrix, etilsilicate bonded.



Семченко Г.Д.
профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ»

Как уже не однажды указывалось, в системе $\text{Si}-\text{O}_2-\text{C}$ синтез наночастиц $\beta\text{-SiC}$, а в присутствии азота — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ происходит при значительно более низких температурах, чем это считалось ранее.

Образование нанореакторов для синтеза $\beta\text{-SiC}$ можно обеспечить [1] путем влияния стерических факторов на кластерную гелевую структуру β -кристобаллитового каркаса, а также при коксовании резинной структуры, модифицированной элементарноорганическим веществом фенолформальдегидной смолы [2] или в порах углеродсодержащих материалов и горячепрессованных материалов на основе порошков тугоплавких соединений, механоактивированных алкоксидом кремния [3]. Как известно [1, 4], в результате превращения алкоксида кремния или алкил- и алкоксигрупп из гелей образуются радикалы ($-\text{CH}_3$), которые являются источником атомарного углерода. Благодаря этому углеродная подложка, на которую осаждается газообразный монооксид кремния, определяет размер наночастиц синтезирующихся фаз — $\beta\text{-SiC}$ и/или Si_3N_4 . Механизм синтеза $\beta\text{-SiC}$ описан в работах [3, 4]. Размер исходного углерода при синтезе

новообразований тугоплавких соединений определяет размер их частиц и морфологию.

Именно синтез наночастиц $\beta\text{-SiC}$ и самоармирование керамических матриц на основе SiC , B_4C и Si_3N_4 , а также покрытий на основе порошка электрокорунда, модифицированного алкоксидом кремния, повышают физико-механические характеристики материалов, литых изделий и покрытий [5–7].

Если нанореактором является пора литого материала из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, то новообразования наночастиц и наноразмерных нитевидных кристаллов образуются в виде глобул сферической формы внутри пор или на границе между ультрадисперсными частицами наполнителя [7–10]. Исследования показали, что спекание нитридокремниевой керамики на золь-гель связующем сопровождается синтезом сферических образований, состоящих из частиц $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и нитевидных кристаллов Si_3N_4 и $\beta\text{-SiC}$. Размер синтезированных нитевидных кристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: диаметр от десятков до 100 нм, длина — от 100 нм до 1 мкм.

В различных отраслях техники применяют углеграфитовые изделия, кото-

Рис. 1.
Новообразования
в порах

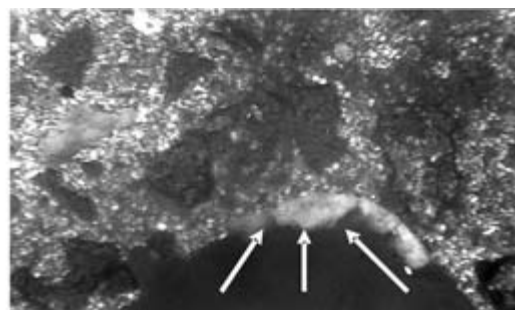
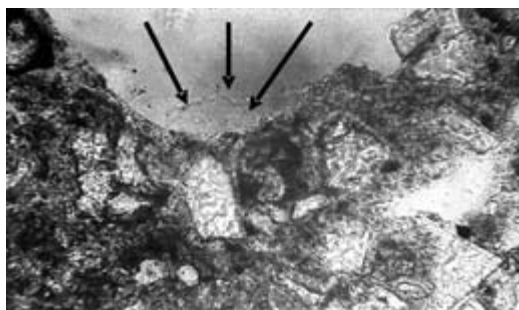
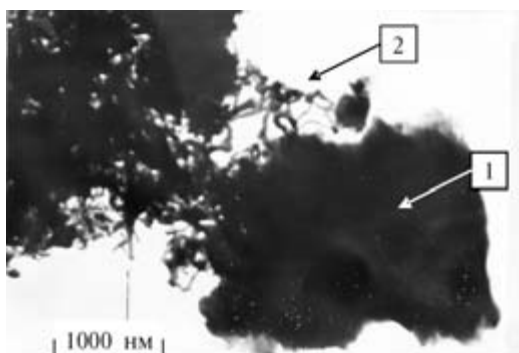


Рис. 2.
Взаимодействие между
графитом и золь-гель
композицией с образова-
нием плотных аморфных
нановолокон:
1 — графит, 2 — нано-
волокна



рые имеют достаточно высокую открытую пористость (30—38 %). Обычно углеграфитовые изделия изготавливают из шихты, состоящей из антрацита, графита, пека и связующих. Уменьшение открытой пористости углеграфитовых изделий представляет как научный, так и практический интерес. Снижение пористости углеграфитовых изделий возможно путем заполнения пространства (объема) пор синтезирующимися новообразованиями. Технологически это возможно двумя путями: путем пропитки готовых углеграфитовых изделий золь-гель композициями, из компонентов которых в процессе термообработки и эксплуатации будут синтезироваться частицы или нитевидные кристаллы тугоплавких соединений; модифицированием компонентов шихты, в т. ч. пека, элементоорганическими соединениями кремния и

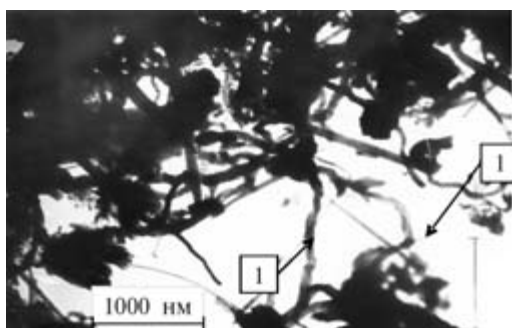
последующим синтезом из композиций в порах матрицы при обжиге изделий новообразований заданного состава. Для повышения физико-механических свойств углеграфитовых изделий было выбрано направление совершенствования связующей части между зернами наполнителя (антрацит и графит) путем синтеза в ней наноразмерных частиц и волокон SiC и/или Si₃N₄ при низких температурах. В качестве источника ультрадисперсного кремнезема использовали золь-гель связующее или элементоорганическое вещество. Источником углерода для синтеза SiC и Si₃N₄ в исследуемых шихтах являются не только каменноугольный пек, но и атомарный углерод из алкоксида кремния.

Именно композиция пек — алкоксид кремния обеспечивает низкотемпературный синтез новообразований в матрицах углеграфитовых материалов при их термообработке (рис. 1). При взаимодействии между графитом и золь-гель композицией образуются плотные аморфные нановолокна (рис. 2). Они значительно тоньше, чем, например, углеродные волокна.

При введении углеродных волокон в матрицу углеграфитовых материалов наблюдается разрыхление их структуры (рис. 3). При их взаимодействии с золь-гель связующими композициями не наблюдается синтеза наноразмерных новообразований в значительных количествах. Местами эти новообразования наблюдаются при взаимодействии пека со связующим. Однако надо отметить, что при синтезе частиц β -SiC и α -Si₃N₄ из пека и геля, последние имеют размер до нескольких десятков микрон [8, 9].

Синтез наноразмерных бескислородных новообразований в матрицах углеграфитовых материалов происходит,

Рис. 3.
Разрыхление структуры
углеграфитовых мате-
риалов при введении
углеродных волокон
в их матрицу



начиная с 1000 °С, как при использовании в составе пека, модифицированного элементарноорганическим соединением, так и его смесей с золь-гель композициями, при обжиге в восстановительной среде или в защитных средах.

Синтез Si_3N_4 происходил только при обжиге образцов в азотной среде. Установлено преимущество использования для синтеза тугоплавких соединений в технологии углеграфитовых материалов золь-гель композиций низкой вязкости, т.е. гидролизатов с большим количеством воды для гидролиза.

В дальнейшем исследовали влияние на синтез наноразмерных бескислородных новообразований введения в шихты углеграфитовых материалов на золь-гель связующих углеродных нанотрубок. Нанотрубки представляли собой цилиндрические трубки длиной более микрона и диаметром в несколько нанометров [10]. Они были получены термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. Продукты распыления содержат кроме нанотрубок частицы графита и небольшое количество фуллеренов, которые осаждаются на холодных стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, который меньше нагрет, чем анод. Этот материал использован в качестве источника углерода для синтеза бескислородных соединений. Вводили нанотрубки в количестве 0,01 % вместе со связующим. Новообразования нановолокон в виде пуха наблюдали на внутренней поверхности пор (рис. 4).

При взаимодействии конгломератов углеродных нанотрубок, полученных из графитированных электродов в плазме дугового разряда в атмосфере гелия, [11–12] с золь-гель композицией наблюдался синтез множества бескислородных нановолокон (рис. 4), внутри углеродных нановолокон наблюдается также синтез нанокристаллов (рис. 5). Пористость углеграфитовых материалов несколько уменьшается, разрыхления структуры углеграфитовых образцов при синтезе большого количества нановолокон внутри пор не наблюдалось.

Таким образом, исследования показали [1, 4, 13, 14], что определяющим

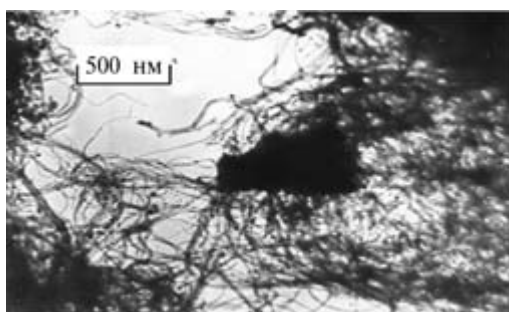


Рис. 4. Синтез нановолокон при взаимодействии углеродных нанотрубок с золь-гель композицией в поре углеграфитовых изделий

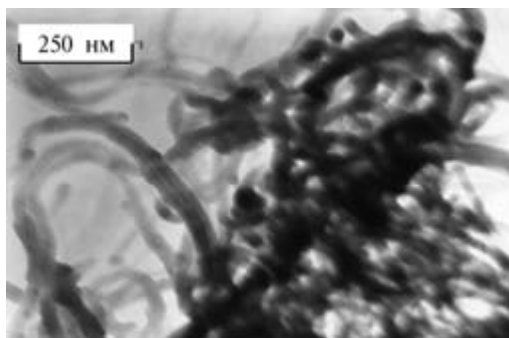


Рис. 5. Синтез частиц новообразований внутри углеродных нанотрубок

для размера синтезирующихся новообразований тугоплавких соединений при взаимодействии золь-гель композиций с углеродом является размер исходного источника углерода. Если источником углерода является пек, то размер новообразований достигает нескольких микрон, из элементарноорганических веществ и гелей связующих композиций синтезируются нановолокна диаметром менее 100 нм [1–6], при взаимодействии углеродных нанотрубок с золь-гель связующим синтезируется множество нановолокон диаметром в несколько нм и длиной 1–2 мкм. При этом внутри нанотрубок наблюдается также синтез новообразований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Семченко Г.Д. Структура и процессы превращения гелей при термообработке, создание углеродных клатратов в гелевых кластерах // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 7. — С. 6—14.
2. Положительное решение на выдачу декларационного патента Украина, МПК⁷ C04B 351565 B82B1100. Способ создания нанореактора для синтеза SiC / Семченко Г.Д., Борисенко О.М., Муха А.А., Куценко М.А. Заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ». — № 4200906470; заявл. 22.06.2009.

3. Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Старолат Е.Е. и др. Механохимический синтез карбида и оксинитрида кремния при модифицировании порошков тугоплавких соединений // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 11. — С. 11—18.
4. Семченко Г.Д., Дуников А.В., Опрышко И.Н. и др. Теоретические основы низкотемпературного синтеза SiC из гелей и практическая реализация этого процесса в технологии керамики и огнеупоров. 1. Физико-химические основы низкотемпературного синтеза SiC при термообработке гелей // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 10. — С. 8—12.
5. Опрышко И.Н. Трещиностойкие горячепрессованные материалы из модифицированного SiC порошка // Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия: междунар. науч.-техн. конф., 2003: Тезисы докл. — Харьков: Каравелла, 2003. — С. 33—44.
6. Шутеева И.Ю., Бережной А.С., Григорьев А.С. и др. Использование самотвердеющих композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2$ для защиты от окисления графитовых материалов // Вестник НТУ «ХПИ». — Харьков: НТУ «ХПИ». — 2001. — № 18. — С. 49—52.
7. А. с. 1781995 СССР. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния / Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Гогоцы Ю.Г., Скородумова О.Б. БИ. № 10. 1990.
8. Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Опрышко И.Н., Старолат Е.Е. Синтез новообразований при термообработке в азотной среде и ГП шихт из SiC и Si_3N_4 с использованием золь-гель композиций // Керамика и композиционные материалы: Тез. докл. V Всероссийской конф. Сыктывкар, 2004. — С. 14.
9. Семченко Г.Д., Опрышко И.Н. Самоармирование керамических матриц α -SiC нанометрическими новообразованиями β -SiC // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: Тез. докл. XVII науч.-техн. конф. — Обнинск: Наука, 2004. — Ч. 1. — С. 5—6.
10. Маркодей Ф.В., Баклан В.Ю., Колесникова И.П., Уминский И.П. Углеродные нанотрубки-катализаторы электровосстановления кислорода: Тез. докл. XVII Украинской конференции по неорганической химии. 15—19 сентября, 2008. — Львов: ЛГУ, 2008. — 16 с.
11. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2001. — № 10. — С. 934—973.
12. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. — М.: Логос. — 2006. — 374 с.
13. Семченко Г.Д. Интенсификация фазообразования при использовании золь-гель процесса в керамической технологии: Тез. докл. Дальневосточной школы-семинара по физике и химии твердого тела, 2—5 октября 1986. — Благовещенск: АмурКНИИТВО, 1986.
14. Дуников А.В., Гогоцы Г.А., Семченко Г.Д. Корундографитовые материалы на комбинированной связке: Тез. докл. научн.-техн. конф. «Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов». Ч. 1. 22—24 октября, 1984. — Обнинск: НПО «Технология», 1984. — 30 с.

Международная выставка производителей стекла,
стекольных технологий и оборудования для производства стекла

GLASSTEC—2010

28 сентября – 1 октября 2010 г.,

Мессе Дюссельдорф, Дюссельдорф, Германия

Подробная информация на сайте www.glasstec.de